

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-138846

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

B22D 11/06

B23K 20/00

C23C 26/02

H01G 9/04

H01G 9/24

(21)Application number : 02-259168

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 28.09.1990

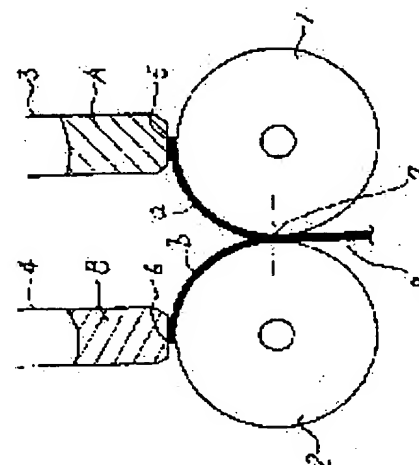
(72)Inventor : SATO YUICHI  
ENDO MICHIO

## (54) PRODUCTION OF QUENCH SOLIDIFIED CLAD FOIL FROM DIFFERENT MOLTEN BODIES

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a clad foil having good characteristic by setting vessels incorporating molten metal (alloy) having different m.p. for each on two rolls having different material qualities, spouting on each roll surface rotated at high velocity to make solidified body and laminating them at the kissing part of rolls.

**CONSTITUTION:** For example, Al alloy A and pure Al B having low m.p. become the solidified bodies (a) and (b), respectively and both solidified bodies (a), (b) are joined at the kissing part 7 of rolls to form the clad foil 8. On the cooling roll 2, the roll surface is constituted of the materials having heat conductivity lower than that of the cooling roll 1. Thus, cooling velocity on each roll surface rotated at high velocity (the same velocity to both rolls) can be positively varied, therefore, the temp. of each solidified body (a), (b) at the kissing part 7 of rolls can be made in the suitable temp. range for joining. By this method, the clad foil combining the different kinds of metal and alloy can be directly produced from a molten-state, and the material having good joining property and bending characteristic is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-138846

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 22 D 11/06  
B 23 K 20/00  
C 23 C 26/02  
H 01 G 9/04  
9/24

識別記号

3 3 0 B  
3 6 0 J  
3 4 6 B

庁内整理番号

8823-4E  
8823-4E  
6813-4K  
7924-5E  
7924-5E

⑬ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 異なる溶融体から急冷凝固クラッド箔を製造する方法

⑯ 特 願 平2-259168

⑰ 出 願 平2(1990)9月28日

⑱ 発 明 者 佐 藤 有 一 神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究所内

⑲ 発 明 者 遠 藤 道 雄 神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 復代理人 弁理士 田村 弘明

明 細 書

1. 発明の名称

異なる溶融体から急冷凝固クラッド箔を製造する方法

2. 特許の請求範囲

(1) 近接配置した材質の異なる2つのロール上に、各別に融点の異なる金属あるいは合金の溶湯を収納する容器を配設し、各溶湯を前記容器より高速回転している夫々のロール表面に連続的に噴出して凝固体とし、夫々のロールで搬送される凝固体を、前記ロールのキス部で、その融点以下の温度で接合し積層することを特徴とする異なる溶融体から急冷凝固クラッド箔を製造する方法。

(2) 夫々のロール上に供給する溶湯が、異なる金属あるいは異なる合金または金属と合金であることを特徴とする請求項1記載の異なる溶融体より急冷凝固クラッド箔を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は異なる金属およびあるいは合金を、それぞれ溶融状態から急冷凝固して接合し、クラッド箔製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、急冷凝固法によって製造された金属(合金を含む)箔は、種々の用途に適用されており、例えばAlベース(Al合金を含む)箔は、電解コンデンサ用の電極に用いられている。

この電解コンデンサ電極用材料は、静電容量を高めるために電解エッチング処理で粗面化して表面積を拡大すると共に陽極酸化処理をして絶縁被膜を形成する。

すなわち、大容量のコンデンサを製造するには、電極材料の表面積を大きくし、また、薄く、かつ絶縁性のよい被膜を表面に形成することが、必要とされている。従来用いられているAl箔は、これを酸化処理してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を生成するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の誘電率は、およそ7~10であり、他の金属例えばTaやTiの酸化被膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やTiO<sub>2</sub>)に比べてそれほど高くない。そのた

## 特開平4-138846 (2)

め機械的手段あるいは電気化学的なエッチング方法によって、表面積を増大すると共に一方で酸化被膜の形成に、陽極化成処理を改善し、例えばホウ酸溶液による化成被膜と、リン酸溶液による化成被膜の複合被膜を形成する方法などによって静電容量を高める試みも行われているが、これらの方法によっても、十分に高い特性改善には至っていない。

近時、陽極材料として、純Alに他の合金元素（いわゆるバルブメタル）を加えた合金を使用し、この合金を急冷凝固法で製造することにより、大容量の電解コンデンサを得ることを、本出願人等が提案した。すなわち、例えば特開平1-124212号公報がそれであるが、これには、Al中に、Ti、Ta、Zr、HfおよびNbなどのバルブメタルの少くとも1種を含み、これらのバルブメタルと、Alとの金属間化合物を微細に分散析出させた合金箔電極を提示している。

このような合金箔に析出する金属間化合物は硬く、合金箔の延性を低下させる。特に静電容量確

保のため、合金元素添加量を増加させると、この傾向が大きくなり、電解コンデンサ電極材（箔）の重要な特性の一つである折り曲げ強度が低下する。従って現在最も広く用いられている電極巻面タイプの電解コンデンサへの適用に、困難を伴うことがある。

この曲げ強度を改良するために、Al箔を芯材とし、急冷凝固法で製造したAl合金箔を両側に積層した電解コンデンサ用電極材料が、特開平1-290217号公報に開示されている。

一方、双ロール急冷凝固法による多層非晶質合金の製造装置が実公昭61-4440号公報に開示されている。これによる異種溶融合金の一つを一方のロール上に噴出し、これが完全に固化する前に、他の溶融合金をその表面に噴出し、接合面を拡散接合させることが記述されている。

（発明が解決しようとする課題）

異なった金属（合金を含む）の箔を複合したクラッド箔は、前記した先行例によってすでに開示されているが、両金属を接合するにあたり、特開

（課題を解決するための手段）

本発明者らは異種の金属と合金が、それぞれ融点異なることに着目し、双ロール急冷凝固法によってクラッド箔を製造する場合に、それぞれのロールによって搬送される異種両凝固箔の接合点、すなわちロールキス部において、両箔の温度差が大きくならなければ両箔の圧着接合が容易に可能となり、そのために各ロールでの溶融金属噴出点からキス部までの冷却温度を調整すればよいことを確めた。

すなわち、本発明はこのような知見に基づくものであって、その要旨とするところは、

近接配置した材質の異なる2つのロール上に、各別に融点の異なる金属あるいは合金の溶湯を収納する容器を配設し、各溶湯を前記容器より高速回転している夫々のロール表面に連続的に噴出して凝固体とし、夫々のロールで搬送される凝固体を、前記ロールのキス部で、その融点以下の温度で接合し積層することを特徴とする異なる溶融体から急冷凝固クラッド箔を製造する方法である。

平1-290217号公報の発明は、具体的な手段として圧延法をあげており、一方実公昭61-4440号公報には、急冷凝固中に拡散接合することを開示している。

しかし、圧延法を採用すると工程付加となり製造コストが上昇する。また拡散接合させる場合は、それぞれの金属や合金の特性が十分生かせず、特に前記実公昭のような急冷凝固法による重ね噴出では、後に噴出した金属によって表面固化していない先の金属表面を打ち破る虞れがあり、不均一な厚みとなるか、破断の起こる可能性もあるという問題がある。

本発明は、従来のこのような問題を解決するものであり、例えば前記した電解コンデンサ用電極材料において、誘電率などの静電容量を増大する合金箔と、機械的特性や電極としての導電性を良好にする金属箔とが、一体に圧着接合すると共に、それぞれ所望の厚さとなるような複合クラッド箔を、急冷凝固法で製造する方法を提供することを目的とする。

## 特開平4-138846 (3)

本発明において、前記夫々のロール上に供給する溶湯が、異種の金属あるいは異種の合金または金属と合金であってもよい。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明方法によって製造するクラッド箔は、前記したように、異種の金属や合金の組合わせで構成されるが、これは用途によって選択される。例えば、熱膨張の異なる金属を複合するバイメタルや前述したように金属(A)と合金(A合金)とを複合した電解コンデンサ用電極等がある。以下電解コンデンサ用の電極材料について説明する。

双ロール急冷凝固法によって夫々の同質ロールに溶融体を噴出し、キス部でクラッドする場合、AとA合金とでは十分な接合体が得られない。すなわち、夫々の溶融体の噴出位置をロールキス部から同じ距離にすると、キス部でのロールで搬送される両凝固体の温度差が大きく異なったり、最速接合温度から外れ両凝固体の接合がうまくできず、特にA合金が、Aの熔点以上でキス部に到達すると接合は不可能となる。

面の冷却速度を積極的に変えることができ、従ってロールキス部7における各凝固体aおよびbの温度を、接合するための適正な温度範囲にすることが可能となる。

各冷却ロールの材質としては、一方のロール1には通常用いられる熱伝導率のよい材料、例えばCuが用いられるが、本発明における一応の目安として0.8cal/cm.deg以上の熱伝導率を有する材料とし、他方のロール2材質として低熱伝導率のもの例えばSUS304のようなステンレス鋼であり、熱伝導率として0.4cal/cm.deg以下のものが推奨できる。前記したロール材料は限定的な意味をもつものでなく、クラッド箔を構成する金属または合金によって選択が可能であって、ロールキス部において高熔点の金属あるいは合金が低熔点金属あるいは合金の熔点以下になるような材質とすればよく、例えばセラミックス等を用いてもよい。

また、冷却ロールの表面部のみを熱伝導率の異なる材質で構成してもよい。

本発明は一例を第1図に示すように、同径の一对の冷却ロール1および2を近接配置し、それぞれの冷却ロール1、2上に設置した容器3および4には、熔点の高い溶融体(例えばA合金)Aと熔点の低い溶融体(例えば純A)Bを収納し、等速回転している各ロール周面上に、ほぼ同位置から各容器のノズル部5、6より一定の圧力で、前記溶融体AとBを噴出するのであるが、この際、前記近接配置した一对の冷却ロール1、2において一方のロールの少くとも表面部を、他のロールの少くとも表面部と熱伝導率の異なる材質で形成することに特徴がある。

すなわち、第1図の装置において各ロール表面に噴出された高熔点溶融体である、例えばA合金(A)と、低熔点の純A(B)は凝固体aとbとなり、この両凝固体a、bをロールキス部7で接合させクラッド箔8を形成するのであるが、冷却ロール2には、冷却ロール1より熱伝導率の低い材料で、少なくともロール表面部分を構成することにより、高速回転(同速)する各ロール表

キス部における接合体の温度は、使用する金属や合金の種類によって異なり一律に決めることはできないが、合わせる低熔点側の金属あるいは合金を基準とし、その熔点未満になるようにすることが必要である。前記A合金-A合金クラッドの場合では、これらがAの熔点である660℃を超えない温度にすればよく、また接合効果を高めるためには200℃以上とすることが好ましい。

また、キス部における両ロールの間隙は、接合点で両凝固体a、bが、2~50%の範囲で圧下されるように設定する。圧下が2%未満では接合が不十分であり、50%を超えると接合界面が乱れ、剥離を生ずることがある。このような圧下により、両凝固体は固相接合し、凝固体の自由面に多少の凹凸が形成されていても塑性変形し圧着接合する。

クラッド箔の厚さは、目的とする用途により異なるが、例えばA合金-A合金クラッドの場合で、Aが50~100μm、A合金が50~200μmでよく、電解コンデンサ電極用箔として、導電機能および折り曲げ強度を持たせるのにAはこの厚さで十

## 特開平4-138846 (4)

分であり、むしろ静電容量を増大するためには、  
A合金の厚さを大きくすることが好ましい。

## (実施例)

直径300mmφ、幅80mmの銅製ロール1とSUS  
304製ロール2よりなる双ロール鋳造機を用い、  
第1図に示す態様で急冷凝固クラッド箔を不活性  
雰囲気中で製造した。容器3には溶融A合金  
(A)、容器4には溶融A合金(B)を保有し、そ  
れぞれ800rpmで回転するロール表面頂上において、  
0.3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で溶融A合金(A)は銅製ロー  
ル1表面1に、溶融A合金(B)はSUS製ロール  
2表面に噴出した。

使用した溶融合金(A)の組成および得られた  
クラッド箔の巾と厚さを第1表に示す。

第 1 表			
	実量1	実量2	実量3
溶融A(合金)	Al-5wt%Ti	Al-10wt%Zr	Al-15wt%Zr
母材(合金)B	Al	Al	Al
クラッド箔幅	40mm	40mm	40mm
クラッド厚	125μm	108μm	110μm

上記各クラッド箔から長さ20mmのサンプルを採  
取し、室温から200℃まで昇温2分、冷却2分の  
ヒートサイクルを10<sup>3</sup>回繰り返しても剥離が発生  
しなかった。

以上本発明を、主に電解コンデンサ用電極材で  
あるA合金クラッドについて説明したが、本発明は  
これに限定されるものでなく、急冷凝固法により  
製造できるクラッド箔にすべて適用可能である。

## (発明の効果)

以上のように、本発明は目的に応じた異種の金  
属や合金を組み合わせたクラッド箔を、溶融液か  
ら直接製造することができ、しかも接合性や曲げ  
特性の良好なものが得られ、各種用途に適用でき  
る。また圧延による製造法に比べて工程が省略さ  
れ、且つコストの低減が計れるのでその工業的意  
義は大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明法の一例を示す説明図である。

第 1 図

